

1

2

Beschreibung

BOR UND ALUMINIUM ENTHALTENDE VERBINDUNGEN

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine chemische Verbindung, die in Kombination mit einem Metallocen ein Katalysatorsystem bilden kann, welches vorteilhaft zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt werden kann. Hierbei kann auf die

Verwendung von Aluminiumoxan wie Methylaluminiumoxan (MAO) als Cokatalysator verzichtet werden und dennoch hohe Katalysatoraktivität erzielt werden.

10 Die Rolle von kationischen Komplexen bei der Ziegler-Natta-Polymerisation mit Metallocenen ist allgemein anerkannt (H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, R. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1255 - 1283).

15 MAO als bislang wirksamster Co-Katalysator hat den Nachteil in hohem Überschuss eingesetzt zu werden, was zu einem hohen Aluminiumanteil im Polymer führt. Die Darstellung kationischer Alkylkomplexe eröffnet den Weg MAO freier Katalysatoren mit vergleichbarer Aktivität, wobei der Co-Katalysator nahezu stochiometrisch eingesetzt werden kann.

Die Synthese von „Kationen-ähnlichen“ Metallocen-Polymerisationskatalysatoren,

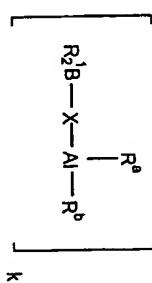
20 wird im J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623 beschrieben. Darin erfolgt die Alkylierabstraktion von einer Metallocenalkylverbindung mittels

Triisopentyltluorophenylboran. In EP 427 697 wird dieses Syntheseprinzip und ein entsprechendes Katalysatorsystem, bestehend aus einer neutralen Metallocenkomplex (z. B. Cp_2ZrMe_2), einer Lewis-Säure (z. B. $B(C_6F_5)_3$) und Aluminiumalkylen beansprucht. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der allgemeinen Form $LMX^+ XA^-$ nach dem oben beschriebenen Prinzip wird in EP 520 732 beansprucht.

Nachstelle bekannter alternativer Co-Katalysatorsysteme sind ihre hohe Empfindlichkeit gegenüber Katalysatorgiften und das Problem des „leaching“ bei der Trägerung der Katalysatorsysteme.

5 Die Aufgabe wird gelöst, durch eine chemische Verbindung der Formel A, zur Verfügung stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und trotzdem hohe Polymerisationsaktivitäten ermöglicht.

Die vorliegende Erfindung somit eine neue chemische Verbindung, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser chemischen Verbindung. Ferner betrifft sie ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen und mindestens eine erfindungsgemäße chemische Verbindung als Co-Katalysator. Das Katalysatorsystem kann zudem zusätzlich weitere Organometallkomponente enthalten und auf einem Trägernmaterial fixiert sein. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen beschrieben.



15 worin R^1 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C_1-C_{10} -Kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenaalkyl, C_1-C_{10} -Alkoxyl, C_6-C_{20} -Alkyl, C_6-C_{20} -Halogenaalkyl, C_6-C_{20} -Alkoxyl, C_6-C_{20} -Halogenaalkoxyl, C_6-C_{20} -Halogenaalkylalkyl sind und R^2 oder R^3 kann eine $OSiR_3$ -Gruppe sein, worin R^3 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -Kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenaalkyl, C_1-C_{10} -Alkoxyl, C_6-C_{20} -Alkyl, C_6-C_{20} -Halogenaalkyl, C_6-C_{20} -Alkoxyl, C_6-C_{20} -Halogenaalkoxyl, C_6-C_{20} -Halogenaalkylalkyl, C_6-C_{20} -Alkoxylalkyl, C_6-C_{20} -Halogenaalkylalkoxyl sind oder R^4 kann eine $CH(SiR_3)_2$ -Gruppe sein, worin R^4 gleich

20 oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -Halogenalkylalkyl sind oder R^5 kann eine $CH(SiR_3)_2$ -Gruppe sein, worin R^5 gleich

30

Trägerung der Katalysatorsysteme.

5

wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Halogenarylalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenarylalkyl oder C_7-C_{40} -Halogenalkyl sind oder R' kann eine $CH(SR')_2$ -Gruppe sein, worin R' gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{40} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Halogenarylalkyl sein.

R^2 sind gleich oder verschiedene Wasserstoffatome, ein Halogenatom, eine borfreie C_1-C_{10} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{40} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Halogenarylalkyl oder R^2 kann eine $OSiR_3$ -Gruppe sein, worin R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenarylalkyl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Halogenarylalkyl oder R^2 kann eine $OSiR_3$ -Gruppe sein, worin R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenarylalkyl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Halogenarylalkyl sind.

X ist gleich oder verschieden ein Element der Gruppe VIa des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, worin R ein Wasserstoffatom oder ein C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffest wie C_1-C_{20} -Alkyl oder C_1-C_{20} -Aryl ist.

20 Die erfundungsgemäßen Verbindungen der Formeln I - III können durch Säure-Base Wechselwirkungen untereinander Dimere, Trimere oder höhere Oligomere bilden, wobei k eine ganze Zahl von 1 bis 100 sein kann.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen I - III, in denen X ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe ist.

25 R' ist bevorzugt ein borfreier C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, bevorzugt trifluormethylgruppe wie C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Halogenarylalkyl oder C_7-C_{40} -Halogenalkyl, C_7-C_{40} -Aryl, C_7-C_{40} -Halogenaryl, C_7-C_{40} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_7-C_{40} -Halogenarylalkyl oder C_7-C_{40} -Halogenalkyl sein.

5 R^2 ist bevorzugt ein Wasserstoffatom oder ein borfreier C_1-C_{10} -kohlenwasserstoffest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, bevorzugt perhalogenierte C_1-C_{20} -Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, bevorzugt perhalogenierte C_6-C_{20} -Arylgruppe wie Pentafluor-phenyl-, Heptafluor-naphyl-, Heptafluor-naphthyl-, Heptafluorotoluyl-, 3-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl- oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R^2 sind Reste wie Phenyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toluyl-, 4-Methyl-phenyl, oder 2,3-Dimethyl-phenyl.

10 Besonders bevorzugt sind die Reste R^2 Pentafluorphenyl-, Phenyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl- und 4-Methyl-phenyl, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl- oder Propyl-.

15 k ist bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 10, besonders bevorzugt 1, 2, 3 oder 4.

20 Verbindungen der Formel A sind erhältlich durch Umsetzung von Hydroxy-organo-borinen der Formel IV oder Diorganoborinsäureanhydriden der Formel V mit Organocalciumiumverbindungen der Formel VI.



IV



V

6

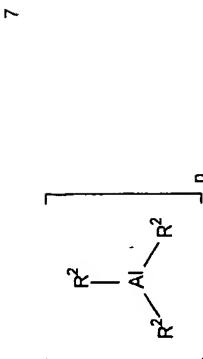
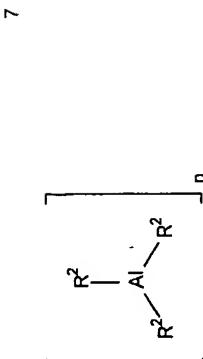
bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R' sind Reste wie Phenyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toluyl- oder 2,3-Dimethyl-phenyl.

Besonders bevorzugt sind die Reste Pentafluorphenyl-, Phenyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl- und 4-Methyl-phenyl.

R^2 ist bevorzugt ein Wasserstoffatom oder ein borfreier C_1-C_{10} -kohlenwasserstoffest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, bevorzugt perhalogenierte C_1-C_{20} -Alkylgruppe wie Trifluormethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, bevorzugt perhalogenierte C_6-C_{20} -Arylgruppe wie Pentafluor-phenyl-, Heptafluor-naphyl-, Heptafluor-naphthyl-, Heptafluorotoluyl-, 3-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl- oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R^2 sind Reste wie Phenyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Toluyl-, 4-Methyl-phenyl, oder 2,3-Dimethyl-phenyl.

Besonders bevorzugt sind die Reste R^2 Pentafluorphenyl-, Phenyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl- und 4-Methyl-phenyl, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl- oder Propyl-.

k ist bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 10, besonders bevorzugt 1, 2, 3 oder 4.



VI

worin R^6 ein Wasserstoffatom oder eine borfreie C_1-C_{40} -Kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_6-C_{20} -Aryl, C_7-C_{40} -Alkylaryl sein kann und R^1 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{40} -Kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Halogenalkylaryl sind oder R^1 kann eine

10 C_1-C_{40} -Kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenalkylaryl sind oder R^1 kann eine $OSiR_3$ -Gruppe sein, worin R^3 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{40} -Kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_6-C_{20} -Aryloxy, C_7-C_{40} -Halogenalkylaryl sind, oder R^1 kann eine $CH(SiR^4_3)_2$ -Gruppe sein, worin R^4 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{40} -Kohlenwasserstoffhaltige

15 Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenalkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenalkyl, C_7-C_{40} -Halogenalkylaryl sind.

20 R^1 sind gleich oder verschieden und bevorzugt ein borfeier C_1-C_{40} -Kohlenwasserstofffest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, perhalogenierte C_1-C_{30} -Alkylgruppe wie Trifluorisobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C_6-C_{30} -Arylgruppe wie Trifluorobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C_6-C_{30} -Arylgruppe wie Penttafluorphenyl-, Heptafluoraphethyl-, Heptafluorotolyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R^2 sind Reste wie Phenyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Tolyl- oder 2,3-Dimethylphenyl.

25 X ist gleich verschieden ein Element der Gruppe VIA des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, wohn R ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{20} -Kohlenwasserstofffest wie C_1-C_{20} -Alkyl oder C_1-C_{20} -Aryl ist, und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10. Bevorzugt ist n gleich 1, 2, 3 oder 4. Bevorzugt sind Verbindungen in denen X ein Sauerstoff-Atom oder eine NH-Gruppe ist.

Beispiele für Verbindungen der Formel IV und V sind:
 30 $Di(pentafluorophenyl)borinsäure$
 $Di(phenyl)borinsäure$

8

Reste wie Phenyl-, Biphenyl-, Naphthyl-, Anisyl-, Metyl-, Isopropyl-, Butyl-, Tolyl- oder 2,3-Dimethylphenyl.

R^2 sind gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C_1-C_{40} -Kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_7-C_{40} -Halogenalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenalkylaryl oder R^2 kann eine $OSiR_3$ -Gruppe sein, warin R^3 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{40} -Kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{20} -Halogenalkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{20} -Halogenaryl, C_7-C_{40} -Alkylaryl, C_7-C_{40} -Halogenalkylaryl sind.

5 R^2 ist bevorzugt ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder ein borfeier C_1-C_{40} -Kohlenwasserstofffest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C_1-C_{30} -Alkylgruppe wie Trifluorisobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C_6-C_{30} -Arylgruppe wie Penttafluorphenyl-, Heptafluoraphethyl-, Heptafluorotolyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl oder 4-(trifluormethyl)phenyl. Ebenfalls bevorzugt für R^2 sind Reste wie Phenyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Butyl-, Tolyl- oder 2,3-Dimethylphenyl.

10 X ist gleich verschieden ein Element der Gruppe VIA des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe, wohn R ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{20} -Kohlenwasserstofffest wie C_1-C_{20} -Alkyl oder C_1-C_{20} -Aryl ist, und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10. Bevorzugt ist n gleich 1, 2, 3 oder 4. Bevorzugt sind Verbindungen in denen X ein Sauerstoff-Atom oder eine NH-Gruppe ist.

15 R^2 sind gleich oder verschieden und bevorzugt ein borfeier C_1-C_{40} -Kohlenwasserstofffest, der mit Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C_1-C_{30} -Alkylgruppe wie Trifluoromethyl-, Pentachlorethyl-, Heptafluoromethyl-, Heptafluorophenyl-, 3,5-bis(trifluormethyl)phenyl-, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl.

20 R^2 kann eine $Di(pentafluorophenyl)borinsäure$ oder $Di(phenyl)borinsäure$ sein.

25 R^2 kann eine $Di(pentafluorophenyl)borinsäure$ oder $Di(phenyl)borinsäure$ sein.

11

Dimethylaluminummonochlorid

Diethylaluminummonochlorid

Diisobutylaluminummonochlorid

Methylaluminumsesquichlorid

Ethylaluminumsesquichlorid

Dimethylaluminumhydrid

Diethylaluminumhydrid

Diisopropylaluminumhydrid

Dimethylaluminum(trimethylsiloxy)

Dimethylaluminum(triethylsiloxy)

Phenylalan

Pentafluorphenylalan

o-Tolyalan

Dimethylaluminum(2,6-difluorophenyl)

Dimethylaluminum(2,4-difluorophenyl)

Dimethylaluminum(2,4,6-trifluorophenyl)

Dimethylaluminum(2,4,6-trifluorophenyl)

Dimethylaluminum(2,4,6-trifluorophenyl)

Dimethylaluminum(2,4,6-trifluorophenyl)

Dimethylaluminum(2,4,6-trifluorophenyl)

Dimethylaluminum(2,4,6-trifluorophenyl)

Dimethylaluminum(2,4,6-trifluorophenyl)

Dimethylaluminum(2,4,6-trifluorophenyl)

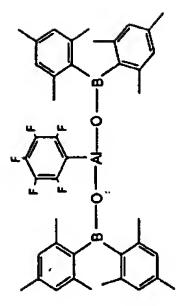
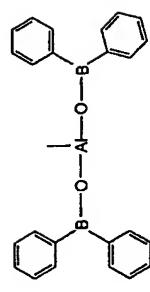
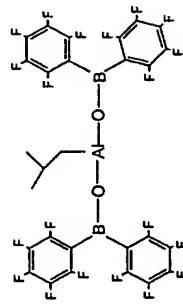
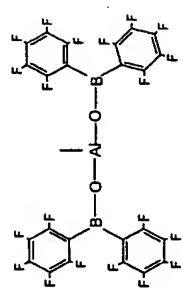
Dimethylaluminum(2,4,6-trifluorophenyl)

15 Zur Herstellung der cokatalytisch wirkenden Organoboraluminumverbindung der Formel A können eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IV und V mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel VI, in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis, umgesetzt. Bevorzugt ist die Menge von 2 bis 6 Äquivalenten einer Verbindung der Formel IV oder V mit einem Äquivalent der Formel VI. Besonders bevorzugt ist die Menge von 2 bis 2.5 Äquivalenten einer Verbindung der Formeln IV und V mit einem Äquivalent der Formel VI.

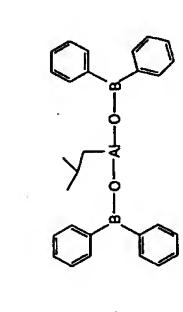
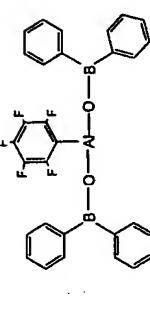
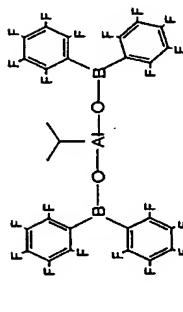
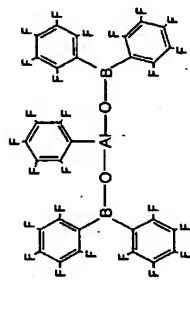
Die Umsetzung erfolgt in einem aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether. Es können auch Lösungsmittelgemische eingesetzt werden. Die cokatalytisch wirkende Organoboraluminumverbindung der Formel A kann isoliert werden oder ohne Isolierung in Lösung weiter umgesetzt werden. Unter dem Begriff Lösung bzw. Lösungsmittel werden auch Suspensionen bzw. Suspensionsmittel verstanden, d. h. die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Edukte wie auch die erhaltenen Produkte können zum Teil oder vollständig gelöst sein oder auch zum Teil oder vollständig suspendiert vorliegen.

12

Beispiele zur näheren Erläuterung für die erfindungsgemäße chemische Verbindung der Formel A sind:



10



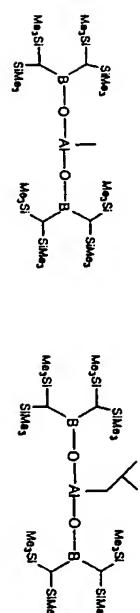
15

15 Zur Herstellung der cokatalytisch wirkenden Organoboraluminumverbindung der Formel A können eine oder mehrere Verbindungen der Formeln IV und V mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel VI, in jedem beliebigen stöchiometrischen Verhältnis, umgesetzt. Bevorzugt ist die Menge von 2 bis 6 Äquivalenten einer Verbindung der Formel IV oder V mit einem Äquivalent der Formel VI. Besonders bevorzugt ist die Menge von 2 bis 2.5 Äquivalenten einer Verbindung der Formeln IV und V mit einem Äquivalent der Formel VI.

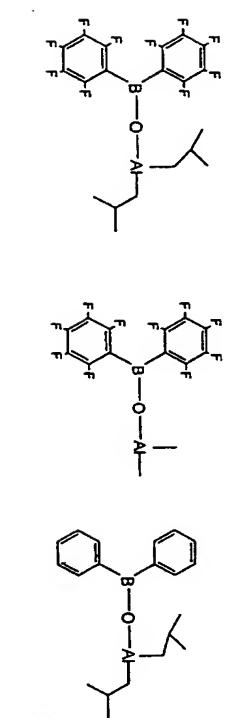
Die Umsetzung erfolgt in einem aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether. Es können auch Lösungsmittelgemische eingesetzt werden. Die cokatalytisch wirkende Organoboraluminumverbindung der Formel A kann isoliert werden oder ohne Isolierung in Lösung weiter umgesetzt werden. Unter dem Begriff Lösung bzw. Lösungsmittel werden auch Suspensionen bzw. Suspensionsmittel verstanden, d. h. die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Edukte wie auch die erhaltenen Produkte können zum Teil oder vollständig gelöst sein oder auch zum Teil oder vollständig suspendiert vorliegen.

30

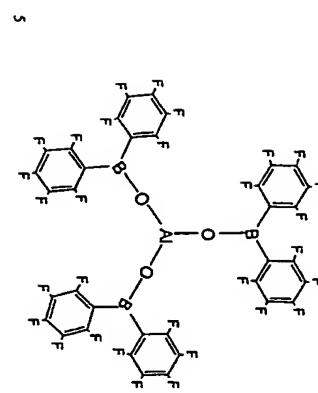
13



14



10 M' ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Ti, Zr oder Hf,
 11 R' gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR_3 sind, worin R' gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{30} -Alkyl, C_1-C_{10} -Fluoralkyl, C_1-C_{10} -Alkoxy, C_6-C_{20} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Aryloxy, C_2-C_{10} -Alkanyl, C_7-C_{40} -Aryalkyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl oder C_6-C_{40} -Aryalkenyl sind, oder R' sind eine C_1-C_{30} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{25} -Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2-C_{25} -Alkenyl, C_3-C_{15} -Alkylalkenyl, C_6-C_{25} -Aryl, C_6-C_{24} -Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7-C_{30} -Aryalkyl, C_7-C_{30} -Alkylaryl, fluorhaltiges C_1-C_{25} -Alkyl, fluorhaltiges C_6-C_{24} -Aryl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Aryalkyl, fluorhaltiges C_7-C_{30} -Alkylaryl oder C_1-C_{12} -Aryloxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R' können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R' und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4-C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,
 12 R'' gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder SiR_3 sind, worin R'' gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Alkyl, C_1-C_{10} -Fluoralkyl, C_1-C_{10} -



13 Die erfundungsgemäße chemische Verbindung der Formel A kann zusammen mit einer Übergangsmetallverbindung als Katalysatorsystem z. B. zur Olefinpolymerisation verwendet werden. Als Übergangsmetallverbindung werden Metallocenverbindungen eingesetzt. Dies können z. B. verbrückte oder unverbrückte Biscyclopentadienylkomplexe sein, wie sie z. B. in EP 129 368, EP 561 479, EP 545 304 und EP 576 970 beschrieben sind. Monocyclopentadienylkomplexe, wie verbrückte Amido cyclopentadienylkomplexe, die z. B. in EP 416 815 beschrieben sind, mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe wie in EP 632 063 beschrieben, π -Ligand substituierte Tetrahydropentalene wie in EP 659 758 beschrieben oder π -Ligand substituierte Tetrahydrolindene wie in EP 661 300 beschrieben.

14 Ligand substituierte Tetrahydrolindene wie in EP 661 300 beschrieben.

15

Alkoxyl, C_8-C_{14} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{10} -Alkenyl, C_8-C_{10} -Arylalkyl, C_7-C_{10} -Arylalkenyl oder C_8-C_{10} -Arylalkenyli sind, oder R'' sind eine C_1-C_{10} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Aryl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_3-C_{15} -Alkylalkenyl, C_6-C_{24} -Aryl, C_5-C_{24} -Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7-C_{30} -Arylalkyl, fluorthaltiges C_1-C_{25} -Alkyl, fluorthaltiges C_6-C_{24} -Aryl, fluorthaltiges C_7-C_{30} -Arylalkyl, fluorthaltiges C_7-C_{30} -Arylalkenyl oder C_1-C_{12} -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R'' können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R'' und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4-C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

gleich 5 für $v = 0$, und 1 gleich 4 für $v = 1$ ist,

gleich 5 für $v = 0$, und m gleich 4 für $v = 1$ ist,
 L' gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom eine C_1-C_{10} -Alkyl-Gruppe, eine C_7-C_{40} -Arylalkyl-Gruppe, eine C_6-C_{40} -Arylgruppe, oder OR'' , SR'' , OSR'' , SR_3'' , PR_2'' oder NR_2'' bedeuten, wohin R'' ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -Alkyl-Gruppe, eine halogenierte C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine C_6-C_{20} -Arylgruppe oder eine halogenierte C_6-C_{20} -Arylgruppe sind, oder L' sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethan-sulfonyl-Gruppe.

eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,
 Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

Beispiele für Z sind Gruppen M^2RR'' , wobei M^2 Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R'' und R'' gleich oder verschieden eine C_1-C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{10} -Alkyl, C_8-C_{14} -Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_6H_5)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_3)_2Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, o-C₆H₄ oder 2,2'-[C₆H₄]₂ Z kann auch mit einem

16

oder mehreren Resten R' und/oder R'' ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel VII, insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C_1-C_{20} -kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{20} -Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen ein Ringsystem bilden können.

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (VII) können als reine racemische oder reine meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen Verbindung und einer meso Verbindung verwendet werden.

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

Dimethylsilanediylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-(2-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

5

Alkoxyl, C_8-C_{14} -Aryl, C_6-C_{10} -Fluoraryl, C_6-C_{10} -Alkenyl, C_7-C_{10} -Alkenyl, C_8-C_{10} -Arylalkyl, C_7-C_{10} -Arylalkenyl oder C_8-C_{10} -Arylalkenyli sind, oder R'' sind eine C_1-C_{10} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{20} -Aryl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_3-C_{15} -Alkylalkenyl, C_6-C_{24} -Aryl, C_5-C_{24} -Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl oder Chinolyl, C_7-C_{30} -Arylalkyl, fluorthaltiges C_1-C_{25} -Alkyl, fluorthaltiges C_6-C_{24} -Aryl, fluorthaltiges C_7-C_{30} -Arylalkyl, fluorthaltiges C_7-C_{30} -Arylalkenyl oder C_1-C_{12} -Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R'' können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R'' und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C_4-C_{24} -Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

10

gleich 5 für $v = 0$, und 1 gleich 4 für $v = 1$ ist,

gleich 5 für $v = 0$, und m gleich 4 für $v = 1$ ist,
 L' gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom eine C_1-C_{10} -Alkyl-Gruppe, eine C_7-C_{40} -Arylalkyl-Gruppe, eine C_6-C_{40} -Arylgruppe, oder OR'' , SR'' , OSR'' , SR_3'' , PR_2'' oder NR_2'' bedeuten, wohin R'' ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -Alkyl-Gruppe, eine halogenierte C_1-C_{10} -Alkylgruppe sind, oder L' sind eine Toluolsulfonyl-, Trifluoracetyl-, Trifluorbutansulfonyl- oder 2,2,2-Trifluorethan-sulfonyl-Gruppe.

15

eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 2 ist,

Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet und v ist 0 oder 1.

20

Beispiele für Z sind Gruppen M^2RR'' , wobei M^2 Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R'' und R'' gleich oder verschieden eine C_1-C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{10} -Alkyl, C_8-C_{14} -Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_6H_5)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_3)_2Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, o-C₆H₄ oder 2,2'-[C₆H₄]₂ Z kann auch mit einem

25

oder mehreren Resten R' und/oder R'' ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

5

Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel VII, insbesondere solche in denen v gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7 oder 2,4,5,6-Stellung, mit C_1-C_{20} -kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C_1-C_{10} -Alkyl oder C_6-C_{20} -Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen ein Ringsystem bilden können.

10

Chirale verbrückte Metallocenverbindungen der Formel (VII) können als reine racemische oder reine meso Verbindungen eingesetzt werden. Es können aber auch Gemische aus einer racemischen Verbindung und einer meso Verbindung verwendet werden.

15

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

Dimethylsilanediylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-(2-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

20

Beispiele für Metallocenverbindungen sind:

Dimethylsilanediylbis(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-(2-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-methyl-acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2,4-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilanediylbis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

25

Beispiele für Z sind Gruppen M^2RR'' , wobei M^2 Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R'' und R'' gleich oder verschieden eine C_1-C_{20} -kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{10} -Alkyl, C_8-C_{14} -Aryl oder Trimethylsilyl bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH_2 , CH_2CH_2 , $CH(CH_3)CH_2$, $CH(C_6H_5)C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2Si$, $(CH_3)_2Ge$, $(CH_3)_2Sn$, $(C_6H_5)_2Si$, $(C_6H_5)_2Ge$, $(C_6H_5)_2Sn$, $(CH_3)_2Si$, $CH_2Si(CH_3)_2$, o-C₆H₄ oder 2,2'-[C₆H₄]₂ Z kann auch mit einem

30

oder mehreren Resten R' und/oder R'' ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

17

18

Dimethylislandiybis(2-ethyl-4-phenyl-indeny)zirkoniumdichlorid

Dimethylislandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indeny)zirkoniumdichlorid

Dimethylislandiybis(2-methyl-4,6-disopropyl-indeny)zirkoniumdichlorid

5 Dimethylislandiybis(2,4,6-trimethyl-4,5-disopropyl-indeny)zirkoniumdichlorid

Dimethylislandiybis(2,5,6-trimethyl-indeny)zirkoniumdichlorid

Dimethylislandiybis(2,4,7-trimethyl-indeny)zirkoniumdichlorid

Dimethylislandiybis(2-methyl-5-isobutyl-indeny)zirkoniumdichlorid

Dimethylislandiybis(2-methyl-5-t-butyl-indeny)zirkoniumdichlorid

10 Methyl(phenyl)islandiybis(2-methyl-4-phenyl-indeny)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)islandiybis(2-methyl-4-isopropyl-indeny)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)islandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indeny)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)islandiybis(2-methyl-4,5-(methylbenzo)-indeny)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)islandiybis(2-methyl-4,5-(tetramethylbenzo)-indeny)zirkonium-

15 dichlorid

Methyl(phenyl)islandiybis(2-methyl-4-acenaphth-indeny)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)islandiybis(2-methyl-indeny)zirkoniumdichlorid

Methyl(phenyl)islandiybis(2-methyl-5-isobutyl-indeny)zirkoniumdichlorid

20 1,2-Ethandiybis(2-methyl-4-phenyl-indeny)zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiybis(2-methyl-4,6-disopropyl-indeny)zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiybis(2-methyl-4,6-disopropyl-indeny)zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiybis(2-methyl-4-isopropyl-indeny)zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indeny)zirkoniumdichlorid

25 1,2-Ethandiybis(2-methyl-4,5-benzo-indeny)zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiybis(2,4,7-trimethyl-indeny)zirkoniumdichlorid

1,2-Ethandiybis(2-methyl-indeny)zirkoniumdichlorid

1,4-Butandiybis(2-methyl-indeny)zirkoniumdichlorid

{4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)}-

30 dichlorozirconium

[4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]-

dichlorozirconium

[4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,6,6-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5-tetrahydropentalen)]-

5 dichlorozirconium

[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-dichlororolitan

[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-dichloro-

zirkonium

[4-(η^5 -Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-

dichlororolitan

[4-(η^5 -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-

10 dichlororolitan

[4-(η^5 -3'-Isopropyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-

dichlororolitan

4-(η^5 -3'-Methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-

15 dichlororolitan

4-(η^5 -3'-Trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-2-trimethylsilyl-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-

tetrahydroindeny)]-dichlororolitan

4-(η^5 -3'-tert. Butyl-cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl- $(\eta^5$ -4,5,6,7-tetrahydroindeny)]-

dichlorozirkonium

20 (Tertbutylamido)-{tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl}-dimethylsilyl-dichlororolitan

(Tertbutylamido)-{tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl}-1,2-ethandiyldichlororolitan-

dichlororolitan

(Methylamido)-{tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl}-dimethylsilyl-dichlororolitan

(Methylamido)-{tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl}-1,2-ethandiyldichlororolitan

25 (Tertbutylamido)-{2,4-dimethyl-2,4-pentadien-1-yl}-dimethylsilyl-dichlororolitan

Bis-(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

Bis-(η -butyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

Bis-(1,3-dimethyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid

Tetrachloro-[1- η -1H-inden-1-ylidene]methylsilyl-3- η -cyclopenta-2,4-dien-1-

30 ylidene)-3- η -9H-fluoren-9-ylidene)butanedi-zirkonium

19	Tetrachloro-[2-[bis(η^5 -2-methyl-1-yliden)methoxy]silyl]-5-(η^5 -2,3,4,5-tetramethylcyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-5-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)hexanedi-zirkonium	Methyl(phenyl)silyl[2-methyl-4,5-benzo-indeny]zirkoniumdimethyl
20	Tetrachloro-[1-[bis(η^5 -1H-inden-1-yliden)methylsilyl]-6-(η^5 -cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-6-(η^5 -9H-fluoren-9-yliden)-3-oxaheptan]zirkonium	Methyl(phenyl)silyl[2-methyl-4-acenaphthi-indeny]zirkoniumdimethyl
5	Dimethylsilyl[2-methyl-4-naphthyl-indeny]zirkoniumdimethyl	Methyl(phenyl)silyl[2-methyl-4-naphthyl-indeny]zirkoniumdimethyl
10	Dimethylsilyl[2-methyl-4-(2-methyl-1-phenyl-1-indeny)zirkoniumdimethyl]	Methyl(phenyl)silyl[2-methyl-4-(2-methyl-1-phenyl-1-indeny)zirkoniumdimethyl]
15	Dimethylsilyl[2-methyl-4-(2-naphthyl-1-indeny)zirkoniumdimethyl]	1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indeny)zirkoniumdimethyl
20	Dimethylsilyl[2-methyl-4-(2-naphthyl-1-indeny)zirkoniumdimethyl]	1,2-Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indeny)zirkoniumdimethyl
25	Dimethylsilyl[2-methyl-4-(2-naphthyl-1-indeny)zirkoniumdimethyl]	1,4-Butandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-1-indeny)zirkoniumdimethyl
30	Dimethylsilyl[2-methyl-4-(2-naphthyl-1-indeny)zirkoniumdimethyl]	1,4-Butandiylbis(2,4,7-trimethyl-4,5-benzo-indeny)zirkoniumdimethyl

5 Dimethylislandiybis[2-methyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)-indeny]zirconium dichloride
 Dimethylislandiybis[2-methyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)-indeny]hafnium dichloride
 Dimethylislandiybis[2-methyl-4-(4'-*tert*-butyl-phenyl)-indeny]titanichloride
 Dimethylislandiybis[2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indeny]zirconium dichloride
 Dimethylislandiybis[2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indeny]zirconium dichloride

5 Dimethylislandiylibis(2-n-butyl-4-phenyl)-indenyl)zirconiumdichlorid
 Dimethylislandiylibis(2-n-butyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichlorid
 Dimethylislandiylibis(2-n-butyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichlorid
 Dimethylislandiylibis(2-n-butyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichlorid
 Dimethylislandiylibis(2-n-butyl-4-(4'-isopropyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichlorid
 Dimethylislandiylibis(2-n-butyl-4-(4'-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichlorid

Dimethylislandiybis[2-methyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl]zirkoniumdichlorid
Dimethylislandiybis[2-methyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl]zirkoniumdichlorid
Dimethylislandiybis[2-methyl-4-(4'-n-butyl-phenyl)-indenyl]zirkoniumdichlorid
Dimethylislandiybis[2-methyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl]zirkoniumdichlorid
Dimethylislandiybis[2-(methyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

10 Dimethylislandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirconium dichloride
 Dimethylislandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirconium dichloride
 Dimethylislandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirconium dichloride
 Dimethylislandiylbis(2-n-butyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirconium dichloride
 Dimethylislandiylbis(2-heptyl-4-phenyl-indenyl)zirconium dichloride

15 Dimeethylsilandylibis(2-ethyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimeethylsilandylibis(2-ethyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimeethylsilandylibis(2-ethyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimeethylsilandylibis(2-ethyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

15
 Dimethylislandiybis(2-hexyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichlorid
 Dimethylislandiybis(2-hexyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichlorid
 Dimethylislandiybis(2-hexyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichlorid
 Dimethylislandiybis(2-hexyl-4-(4'-iso-propyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichlorid
 Dimethylislandiybis(2-hexyl-4-(n-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichlorid

20 Dimethylsilyl and yl bis(2-ethyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirconium dichloride
 Dimethylsilyl and yl bis(2-ethyl-4-(4'-pentyl-phenyl)-indenyl)zirconium dichloride
 Dimethylsilyl and yl bis(2-ethyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirconium dichloride
 Dimethylsilyl and yl bis(2-ethyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirconium dichloride

20 Dimethyl(isilandiyl)bis(2-hexyl-4-(4'-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethyl(isilandiyl)bis(2-hexyl-4-(4'-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethyl(isilandiyl)bis(2-hexyl-4-(4'-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethyl(isilandiyl)bis(2-hexyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethyl(isilandiyl)bis(2-hexyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

25 Dimethylislandiylibis(2-n-propyl-4-(4'-n-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylislandiylibis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylislandiylibis(2-n-propyl-4-(4'-methyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylislandiylibis(2-n-propyl-4-(4'-ethyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylislandiylibis(2-n-propyl-4-(4'-n-propyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

25
 Dimethylislandiylbis(indenyl)zirconiumdibenzyl
 Dimethylislandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdibenzyl
 Dimethylislandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdimethyl
 Dimethylgermardiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirconiumdichloro

30 Dimethylisilylendiylbis(2-n-propyl-4-(4-*n*-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilylendiylbis(2-n-propyl-4-(4-*n*-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilylendiylbis(2-n-propyl-4-(4-hexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilylendiylbis(2-n-propyl-4-(4-cyclohexyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilylendiylbis(2-n-propyl-4-(4-sec-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylisilylendiylbis(2-n-propyl-4-(4-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

30 Dimethylgermanolybis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylgermanolybis(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylgermanolybis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethyldienabis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethyldienabis(2-ethyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethyldienabis(2-n-propyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid

23

Ethyllidenbis(2-n-buty1-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandichlorid
 Ethyllidenbis(2-hexyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdibenzyl
 Ethyllidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdibenzyl
 Ethyllidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titandibenzyl
 Ethyllidenbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethyllidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdimeethyl
 Ethyllidenbis(2-n-propyl-4-phenyl)-indenyl)titandimethyl

24

Ethyllidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumbis(dimethylamid)
 Ethyllidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumbis(dimethylamid)
 Ethyllidenbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)titantitanbis(dimethylamid)
 Methylethyldienbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Methylethyldienbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)hafniumdichlorid
 Phenylphosphhandyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Phenylphosphhandyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Phenylphosphhandyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilylandyli(indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilylandyli(4-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilylandyli(2-methyl-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilylandyli(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilylandyli(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilylandyli(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilylandyli(2-methyl-4-(2-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilylandyli(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilylandyli(2-methyl-4-acenaphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird bevorzugt ein Mol-Verhältnis Al : M¹ zwischen den Verbindungen der Formeln A und der Formel VII von 0.01 bis 100 000 eingesetzt. Bevorzugt wird dabei ein Mol-Verhältnis von 0.1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. Hierzu kann eine Verbindung der Formel VI in einem Mol-Verhältnis Al : M¹ von 0.01 bis 10000 zusätzlich zugegeben werden. Bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 0.1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt.

Die Verbindungen können in jeder möglichen Reihenfolge miteinander in Kontakt gebracht werden. Eine mögliche Verfahrensweise ist, daß eine Organotbergangsmetallverbindung der Formel VII in einem aliphatischen oder aromatischen Lösemittel gelöst bzw. suspendiert wird. Im Anschluß daran wird eine Organoboriumverbindung der Formeln A entweder in Substanz oder in gelöster bzw. in suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionszeit liegt zwischen -10 °C und + 200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Danach wird eine Verbindung der Formel VI in gelöster bzw. in suspendierter Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und 50 °C bevorzugt wird. Hierzu kann eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt werden. Bevorzugt wird, die einzelnen Komponenten können auch nacheinander, in einer beliebigen Reihenfolge, in den Polymerisationskessel eingegeben werden, oder eine oder mehrere Verbindungen der Formel IV und V reagieren in einem Lösemittel mit einer oder mehreren Verbindungen der Formel VI zu einer oder mehreren Verbindungen der Formel A. Diese werden in den Polymerisationskessel eingegeben und anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formel VI zudosiert.

Die erfindungsgemäß Katalysatorsysteme können ungeträgert oder auch geträgert zur Polymerisation eingesetzt werden. Bevorzugt enthält der Träger

25

mindestens ein anorganisches Oxid, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zeolith, MgO , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , ThO_2 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $CaCO_3$, $MgCO_3$, Na_2SO_4 , $Al_2(SO_4)_3$, $BaSO_4$, KNO_3 , $Mg(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, Na_2O , K_2O oder Li_2O , insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid. Der Träger kann auch mindestens ein Polymer enthalten, z. B. ein Homo- oder Copolymer, ein vernetztes Polymer oder Polymerblends. Beispiele für Polymere sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal oder Polyvinylalkohol.

10

Der Träger kann eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m^2/g , bevorzugt von 150 bis 500 m^2/g aufweisen. Die mittlere Partikelgröße des Trägers kann 1 bis 500 μm , bevorzugt 5 bis 350 μm , besonders bevorzugt 10 bis 200 μm betragen.

15

Bevorzugt ist der Träger porös mit einem Porenvolumen des Trägers von 0,5 bis 4,0 ml/g , bevorzugt 1,0 bis 3,5 ml/g . Ein poröser Träger weist einen gewissen Anteil an Hohlräumen (Porenvolume) auf. Die Form der Poren ist meist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren können durch kleine Porenöffnungen miteinander verbunden sein. Der Poredurchmesser beträgt vorzugsweise etwa 2 bis 50 nm. Die Partikelform des porösen Trägers kann irregulär oder sphärisch sein und kann durch mechanische, chemische oder thermische Nachbehandlung eingestellt werden. Die Teilchengröße des Trägers kann z. B. durch kryogene Mahlung und/oder Siebung beliebig eingestellt werden.

20

Das Trägermaterial kann zudem mit einer Verbindung der Formel VI vorbehandelt sein. Die Verbindung der Formel VI kann dabei dieselbe sein, welche zur Herstellung des Katalysatorsystems verwendet wird, kann aber auch davon verschieden sein. Außerdem kann das Trägermaterial auch mit anderen chemischen Verbindungen wie z. B. Trimethylchlorosilan, Tetrachlorosilan, Aminen wie Phenylidimethylamin, Pyridin, Mercaptanen wie Mercaptopropylmethyldimethoxysilan, Benzylchlorid, Phenylmethylchlorid oder Tosylaten vorbehandelt sein.

26

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem kann in jeder möglichen Kombination mit dem Träger in Kontakt gebracht werden. Eine Variante ist, daß das Katalysatorsystem in Lösung hergestellt wird und anschließend mit dem Träger umgesetzt wird. Dazu wird eine

5 Organometalverbindung z. B. der Formel VII in einem aliphatischen oder aromatischen Lösungsmittel wie Toluol, Heptan, Tetrahydrofuran oder Diethylether vorgelegt. Anschließend wird eine oder mehrere Verbindungen der Formeln A entweder in Substanz oder in gelöster Form zugegeben. Die Reaktionszeit liegt zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit

10 zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und +200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Danach erfolgt die Zugabe einer Organoaluminiumverbindung der Formel VI entweder in Substanz oder in gelöster bzw. suspendierter Form zu dem Träger. Auch hier liegt die Reaktionszeit zwischen 1 Minute und 24 Stunden, wobei eine Reaktionszeit

15 zwischen 5 Minuten und 120 Minuten bevorzugt wird. Die Reaktionstemperatur liegt zwischen -10 °C und +200 °C, wobei eine Temperatur zwischen 0 °C und 50 °C bevorzugt wird. Alle Edukte können in jedem beliebigen, stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt werden. Bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis $Al : M'$ zwischen den Verbindungen der Formeln A und der Formel VII von 0,1 bis 1000, ganz

20 besonders bevorzugt wird ein Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. Hierzu kann eine Verbindung der Formel bevorzugt in einem Mol-Verhältnis von 0,1 bis 1000, ganz besonders bevorzugt in einem Mol-Verhältnis von 1 bis 100 eingesetzt. Das getragene Katalysatorsystem kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden. Es kann aber auch nach Entfernen des Lösungsmittels resuspendiert zur Polymerisation eingesetzt werden.

25

Zudem wird ein Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems beschrieben. Die Polymerisation kann eine Homo- oder eine Copolymerisation sein.

30

27

Bevorzugt werden Olefine der Formel $R^a\text{-CH=CH-}R^a$ polymerisiert, wobei R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe oder einen gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen bedeuten, der mit einer Alkoxy-, Hydroxy-, Alkylhydroxy-, Aldehyd-, Carbonsäure- oder Carbonsäureestergruppe substituiert sein kann, oder R^a und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Styrol, cyclische Olefine wie Norbornen, Vinylnorbornen, Tetraacyclododecen, Ethyldennorbornen, Diene wie 1,3-Butadien oder 1,4-Hexadien, Biscyclopentadien oder Methacrylsäuremethylester.

Insbesondere werden Propylen oder Ethylen homopolymerisiert, Ethylen mit einem oder mehreren $C_3\text{-}C_{20}$ -Olefinen, insbesondere Propylen, und /oder einem oder mehreren $C_4\text{-}C_{20}$ -Diene, insbesondere 1,3-Butadien, copolymerisiert oder Norbornen und Ethylen copolymerisiert.

Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von -60 bis 300 °C, besonders bevorzugt 30 bis 250 °C, durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig, in Lösung, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium durchgeführt werden.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann als Pulver oder noch Lösungsmittel behafet wieder resuspendiert und als Suspension in einem inerten Suspensionsmittel in das Polymerisationssystem eindosiert werden.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefine(e) verwendet.

28

Zur Herstellung von Olefinpolymeren mit breiter Molekulargewichtsverteilung werden bevorzugt Katalysatorsysteme verwendet, die zwei oder mehr verschiedene Übergangsmetallverbindungen, z. B. Metallocene enthalten.

5 Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatoren ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium oder Triisobutylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt.

10 Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

15 Dabei wird die erfindungsgemäße Verbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt 10^{-3} bis 10^{-1} , vorzugsweise 10^{-1} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm³ Lösungsmittel bzw. pro dm³ Reaktionsvolumen angewendet.

20 Geeignete Lösungsmittel zur Darstellung sowohl der erfindungsgemäßen geträgerten chemischen Verbindung als auch des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind aliphatische oder aromatische Lösungsmittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol, etherische Lösungsmittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Diethylether oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Methylchlorid oder halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise α -Dichlorbenzol.

25 Vor Zugabe des Katalysatorsystems enthaltend mindestens eine erfindungsgemäße geträgerte chemische Verbindung, und mindestens eine Übergangsmetallverbindung (wie ein Metallocen) kann zusätzlich eine andere Alkyaluminiumverbindung wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trietylaluminium oder Isoprenylaluminium zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener

29

30

Katalysatorgitter im Olefin) in den Reaktor gegeben werden. Diese wird in einer Konzentration von 100 bis 0,01 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 10 bis 0,1 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt, dadurch kann bei der Synthese eines geträgerten Katalysatorsystems das molare Al/M-Verhältnis klein gewählt werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung

10 Allgemeine Angaben: Herstellung und Handhabung der Verbindungen erfolgten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündigtes Sieden über geeignete Trockennmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert.

15 Die Herstellung der Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (F. D. Chambers et al., J. Chem. Soc., 1965, 3933) und der Bis(phenyl)borinsäure (G. E. Coates, J. G. Livingstone, J. Chem. Soc. 1961, 4909) erfolgte nach Literaturvorschriften.

1. Beispiel: Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan

20 5 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45 ml Toluol vorgelegt. Bei - 40 °C werden zu dieser Lösung 6,92 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei - 40 °C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die klare Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorphenyl)boroxy)-trisopropylalan kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden.

15 4. Beispiel: Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]isopropylalan

10 ml Triisopropylaluminium (1M in Toluol, 10 mmol) werden in 50 ml Toluol vorgelegt. Bei - 40 °C werden zu dieser Lösung 6,92 g Bis(pentafluorphenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml Toluol über 15 Minuten zugetropft. Es wird 1 Stunde bei - 40 °C gerührt und anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Die klare Lösung (0,1 M bezogen auf Al) von Bis(pentafluorphenyl)boroxy)isopropylalan kann direkt zur Polymerisation eingesetzt werden.

25 5. Beispiel: Herstellung des Katalysatorsystems

20 Zu einer Lösung von 53 mg (90 µmol) Dimethylsilanediylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdimethyl in 10,75 ml Toluol werden 9 ml der im Beispiel 1 hergestellten Stammlösung an Co-Katalysator zugegeben. Anschließend werden 0,25 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol) zugespritzt und danach wird 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem werden 0,5 ml der hergestellten Stammlösung eingesetzt.

2. Beispiel: Synthese von Di[bis(pentafluorphenyl)boroxy]methylalan

30 5 ml Trimethylaluminium (2M in Toluol, 10 mmol) werden in 45 ml Toluol vorgelegt. Bei - 40 °C werden zu dieser Lösung 3,32 Bis(phenyl)borinsäure (20 mmol) in 50 ml

31

6. Beispiel: Polymerisation

Ein 300 ml Polymerisationsautoklav (Part 4560) wird unter Argonatmosphäre mit 150 ml Heptan befüllt. Anschließend werden 1.1 ml TiBA (20% ig) zudosiert und 20 Minuten bei 20 °C geröhrt. Danach wird der Reaktor auf 50 °C aufgeheizt und 0.5 ml der unter Beispiel 5 hergestellten Katalysatorlösung werden eingespritzt.

Anschließend wird ein Ethylendruck von 10 bar aufgepreßt und es wird eine Stunde bei gleichbleibenden Ethylendruck polymerisiert. Es resultieren 10.6 g Polyethylen-Pulver. Die Katalysatoraktivität betrug 8.08 kg PE/g Metallocen x h.

7. Beispiel: Herstellung des Katalysatorsystems

Zu einer Lösung von 100 mg (0.229 mmol) Dimethylsilanidylbis(2-methylindenyl)-zirkoniumdimethyl in 25 ml Toluol und 22.9 ml der im Beispiel 1 hergestellten Stammlösung an Co-Katalysator werden portionsweise 10 g SiO₂ (MS 3030, Fa. PQ, getrocknet bei 600 °C im Argonstrom) zugegeben. Man läßt eine Stunde bei Raumtemperatur röhren und entfernt dann das Lösemittel im Ölumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem werden 1 g des getragerten Katalysators in 30 ml Excol resuspendiert.

20

8. Beispiel: Polymerisation

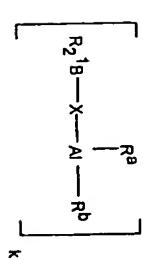
Parallel dazu wird ein trockener 16-dm³-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 0.5 cm³ einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm³ Excol verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten geröhrt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60 °C aufgeheizt (4 °C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 60 °C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylen. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren

32

1,7 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 174 kg PP/g Metallocen x h.

Patentansprüche:

1. Chemische Verbindung der Formel A



5

worin R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₈-C₂₀-Aryl, C₈-C₂₀-Halogenaryl, C₈-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl,

10 Halogenalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₈-C₂₀-Aryl, C₈-C₂₀-Halogenaryl, C₈-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl oder C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl sind oder R¹ kann eine OSiR₃-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und

15 ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₈-C₂₀-Aryl, C₈-C₂₀-Halogenaryl, C₈-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl sind oder R¹ kann eine CH(SiR₃)₂-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein

20 Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₈-C₂₀-Aryl, C₈-C₂₀-Halogenaryl, C₈-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl sind oder R¹ kann eine CH(SiR₃)₂-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie

25 C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₈-C₂₀-Aryl, C₈-C₂₀-Halogenaryl, C₈-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl sein, und R¹ ist gleich oder verschieden ein Element der Gruppe VIa des Periodensystems der

30 Elemente oder eine NR-Gruppe, mit R¹ gleich Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl.

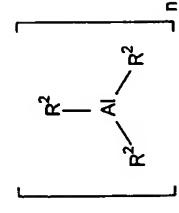
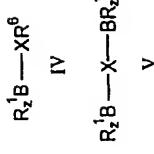
R² und R³ können gleich oder verschieden sein und sind ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₈-C₂₀-Aryl, C₈-C₂₀-Halogenaryl, C₈-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl,

35 C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl sind oder R² und R³ eine borhaltige Gruppe wie zum Beispiel -XR¹ sein, worin X ein Element der Gruppe VIIa des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe ist, mit R² gleich Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl, und R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenaryl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₈-C₂₀-Aryl, C₈-C₂₀-Halogenaryl, C₈-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl sind oder R³ eine OSiR₃-Gruppe sein, worin R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₈-C₂₀-Aryl, C₈-C₂₀-Halogenaryl, C₈-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl sind oder R³ eine CH(SiR₃)₂-Gruppe sein, worin R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₈-C₂₀-Aryl, C₈-C₂₀-Halogenaryl, C₈-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl sind oder R³ eine borhaltige Gruppe wie zum Beispiel -XR¹ sein, worin X ein Element der Gruppe VIIa des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe ist, mit R³ gleich Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl, und R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenaryl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₈-C₂₀-Aryl, C₈-C₂₀-Halogenaryl, C₈-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl sind oder R¹ eine OSiR₃-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₈-C₂₀-Aryl, C₈-C₂₀-Halogenaryl, C₈-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl sind oder R¹ eine CH(SiR₃)₂-Gruppe sein, worin R³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₈-C₂₀-Aryl, C₈-C₂₀-Halogenaryl, C₈-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl sind oder R¹ eine borhaltige Gruppe wie zum Beispiel -XR¹ sein, worin X ein Element der Gruppe VIIa des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe ist, mit R¹ gleich Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl.

R⁴ und R⁵ können gleich oder verschieden sein und sind ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₈-C₂₀-Aryl, C₈-C₂₀-Halogenaryl, C₈-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl,

40 C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl sind oder R⁴ und R⁵ eine borhaltige Gruppe wie zum Beispiel -XR¹ sein, worin X ein Element der Gruppe VIIa des Periodensystems der Elemente oder eine NR-Gruppe ist, mit R⁴ gleich Wasserstoff oder C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl.

R⁶ und R⁷ können gleich oder verschieden sein und sind ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine borfreie C₁-C₄₀-kohlenwasserstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₈-C₂₀-Aryl, C₈-C₂₀-Halogenaryl, C₈-C₂₀-Aryloxy, C₇-C₄₀-Arylalkyl,



५३

1 National Application No
PCT/EP 98/04628

37

C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Aryl ist,

und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10.

3. Katalysatorsystem, enthaltend

a) mindestens eine chemische Verbindung der Formel A gemäß Anspruch 1 und
b) mindestens eine Übergangsmetallverbindung.

4. Katalysatorsystem erhältlich durch Kontaktieren

a) mindestens einer chemischen Verbindung der Formel A gemäß Anspruch 1 und
b) mindestens einer Übergangsmetallverbindung.

5. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 3 oder 4 zusätzlich enthaltend einen

Träger.

6. Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins in Gegenwart eines Katalysatorsystems gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5.

7. Verwendung eines Katalysatorsystems gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5 zur Olefinpolymerisation.

20

C DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category	Citation of document, with indication where appropriate of the relevant passages
X	EP 0 601 830 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL COMPANY LIMITED) 15 June 1994 see the whole document ----- W 0 95 14024 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 26 May 1995 see the whole document ----- -/-

10 und

11 b)

<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation or box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.	
<p>1. Special categories of cited documents :</p> <p>X document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>EP document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>EP document published on or after the international filing date</p> <p>EP document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another document (or other special reason is specified)</p> <p>Y document referring to an oral disclosure, i.e., exhibition or other means</p> <p>P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>			
<p>T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>Y' document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone, but in combination with one or more other such documents in the same combination being referred to a person skilled in the art</p> <p>1' document member of the same patent family</p>			
<p>Date of the actual compilation of the international search</p> <p>17 November 1998</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>08/12/1998</p>	
<p>Name and mailing address of the SA</p> <p>European Patent Office, P.O. Box 800 Patentation 2 Rue de la Charité 44 L-1023 Luxembourg Tel.: (352) 43 34 22 00, Tr. 31 651 800 41 Fax: (352) 43 34 22 10</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Rinkel, L</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 98/04628

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Classification or document, with indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 108, no. 15, 11 April 1988 Columbus, Ohio, US; abstract no. 132039, SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "preparation of boron-aluminum oxides" XP002084605 see abstract see page X & PL 130 177 A (POLITECHNIKA WARSZAWSKA, POL.)	1
X	SYNORADZKI, LUDWIK ET AL: "Reaction of diethylhydroxyborane with trialkylaluminum" J. ORGANOMET. CHEM. (1985), 284(1), 1-4 CODEN: JORCA1; ISSN: 0022-328X, 1985, XP002084603 see the whole document	1
X	ANTON, KLAUS ET AL: "Chemistry of boron. 134. Adducts of (dimethylamino)boranes with aluminum and gallium halides" CHEM. BER. (1984), 117(3), 863-74 CODEN: CBEAM; ISSN: 0009-2900, 1984, XP002084604 see the whole document	1
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 126, no. 14, 7 April 1997 Columbus, Ohio, US; abstract no. 186532, NAKANAGA, KENJI ET AL: "Olefin polymerization catalysts for manufacture of polyolefins with narrow molecular weight and broad composition distributions" XP002084606 see abstract & JP 09 012618 A (IDEMITSU KOSAN CO, JAPAN)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/EP 98/04628

Information on patent family members		International Application No. PCT/EP 98/04628	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members(s)	Publication date
EP 601830	A 15-06-1994	JP 6172438 A JP 6172439 A US 5449650 A US 568440 A	21-06-1994 21-06-1994 12-09-1995 15-07-1997
WO 9514024	A 26-05-1995	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur letzten Patentfamilie gehören

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 98/04628

Im Nachberichterstattungsdokument angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglieder der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 601830 A	15-06-1994	JP 6172438 A JP 6172439 A US 5449650 A US 568440 A	21-06-1994 21-06-1994 12-09-1995 15-07-1997
WO 9514024 A	26-05-1995	KEINE	

This Page Blank (uspto)